第30卷 第3期
2016年3月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 30 No. 3
March 2016

添加CNTs、APP和ABS对尼龙6阻燃性能改善的协同效应研究*

杨 典 陆 昶 唐 坦 张春晖 马晴岩 黄新辉 张玉清

(河南科技大学化工与制药学院 高分子科学与纳米技术重点实验室 洛阳 471003)

摘 要 采用碳纳米管(CNTs)和聚磷酸铵(APP)阻燃尼龙6(PA6)。结果表明, 在1%CNTs(质量分数, 下同)及20%APP添加量下, PA6具有优异的阻燃性能。在PA6/APP/CNTs共混物中加入易燃的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS), 在0.25%CNTs添加量下, 其阻燃性能与添加1%CNTs的PA6/APP/CNTs复合材料相近。TEM观察表明, CNTs在PA6/ABS/APP共混物中仅分布在PA6相中。流变性能测试表明, CNTs在共混物PA6/ABS/APP中的选择性分布会使形成网络结构所需的CNTs含量从1%降低到0.25%。炭层的形态表明网络结构有利于形成连续且较为致密的炭层, 使得1% CNTs填充PA6/APP共混物及0.25% CNTs填充PA6/ABS/APP共混物具有良好的阻燃性能。当PA6/ABS/APP共混物中的CNTs含量达到1%时, CNTs形成过于致密的网络结构, 限制了炭层的膨胀, 从而削弱其阻燃性能。

关键词 复合材料, 阻燃性能, 尼龙6, 聚磷酸铵, 碳纳米管, 网络结构

分类号 TQ323.6 文章编号 1005-3093(2016)03-0199-10

Synergistic Effect of Introducing Ammonium Polyphosphate, Carbon Nanotubes and Acrylonitrile-butadiene-styrene to Nylon 6 for Improving Flame Retardancy

YANG Dian LU Chang** TANG Tan ZHANG Chunhui MA Qingyan HUANG Xinhui ZHANG Yuqing

(Key Lab of Polymer Science and Nanotechnology, Chemical Engineering & Pharmaceutics School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51003024 and the Students Research Training Program of Henan University of Science and Technology.

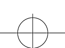
Manuscript received July 3, 2015; in revised form July 27, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13949241443, E-mail: luchang139@126.com

ABSTRACT Carbon nanotubes (CNTs) and ammonium polyphosphate (APP) were applied to improve the flame retardancy of nylon6 (PA6). The results showed that PA6/APP/CNTs exhibited excellent flame retardancy with 1% CNTs and 20% APP (in mass fraction). While for a PA6/APP/CNTs blended with the flammable acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) it needed to add only 0.25% CNTs to meet the flame retardancy equal to that of the above mentioned PA6/APP/CNTs with 1% CNTs. TEM observation showed that CNTs were exclusively dispersed in the PA6 phase of PA6/ABS/APP. Rheological tests showed that the selective dispersion of CNTs facilitated the formation of the network structure of CNTs, thus the needed CNTs content could be lowered from 1% to 0.25% to meet the required flame retardancy. The morphology observation of the residue char revealed that the network structure was benefitial to the formation of compact residue char thus enhanced the flame retardancy for the 1% CNTs filled PA6/APP or 0.25% CNTs filled PA6/ABS/APP, respectively. When the CNTs content in PA6/ABS/APP was 1%, the formed network structure was so dense that the swell of the char layer was inhibited, thereby resulting in poor flame retardancy.

KEY WORDS composites, flame retardancy, nylon 6, ammonium polyphosphate, carbon nanotubes, network

* 国家自然科学基金51003024和河南科技大学SRTP资助项目。
2015年7月3日收到初稿; 2015年7月27日收到修改稿。
本文联系人: 陆 昶, 教授
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.374



Kashiwagi在2002年第一次报道了碳纳米管(CNTs)用于阻燃聚合物, 由于其较少的添加量就能够增强聚合物共混物的热稳定性和阻燃性能, 吸引了广泛的研究兴趣[1-6]。CNTs通过在基体树脂中形成网络结构提高其阻燃性能, 该网络结构可阻止氧气及热量向材料内部扩散, 延缓聚合物分解产生的可燃气体向火焰扩散, 从而达到提高聚合物阻燃性能的作用[7, 8]。然而, 通过锥形量热仪研究表明, 聚合物中仅仅加入CNTs主要降低了热释放速率, 但是氧指数(LOI)以及水平、垂直燃烧性能并没有明显改善[9-10]。因此, CNTs需和其他传统的阻燃剂协同作用, 才能达到较好的阻燃性能。

膨胀阻燃剂具有比传统的卤素阻燃剂环保、比无机阻燃剂高效的特性[11, 12]。典型的膨胀阻燃剂由酸源、碳源、气源组成。在燃烧过程中, 膨胀阻燃剂通过形成膨胀炭层提高聚合物的阻燃性能。目前, 已有报道表明CNTs与膨胀阻燃剂具有协同阻燃效应[13]。

由于CNTs过于高昂的价格, 使其在聚合物阻燃中的应用受到限制。因此, 如何在较低的CNTs添加量下, 使其与传统阻燃剂具有良好的协同作用, 成为CNTs在聚合物阻燃中应用的关键。研究表明, CNTs在聚合物中的含量达到逾渗阈值时, 才会形成网络结构, 从而改善聚合物阻燃性能。改变CNTs在聚合物中的分布是降低逾渗阈值常用的方法[14], 利用该方法可使聚合物在较低的CNTs添加量下, 即可具有良好的阻燃性能。利用CNTs在不相容共混物中的选择性分布特性也是一个降低逾渗阈值的有效方法[15, 16]。CNTs和共混物各相的亲和力不同是决定其在聚合物共混物中选择性分布的主要因素。尽管CNTs的选择性分布已经被广泛应用于降低导电聚合物的逾渗阈值, 但目前还鲜有该方法在聚合物阻燃中的应用报道。

尼龙6(PA6)具有高的机械强度和耐磨性能, 被广泛应用在工业和纺织等领域。PA6容易燃烧, 需提高其阻燃性能。由于PA6可作为膨胀阻燃剂聚磷酸铵(APP)的成炭剂[18-20], 因此本文拟采用APP阻燃PA6, 并加入CNTs作为APP的协效阻燃剂。为了达到在较低CNTs添加量下, PA6具有良好阻燃性能的目的, 本文在PA6中加入与之不相容的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS), 以期利用CNTs在不相容共混物中选择性分布的特性, 降低CNTs形成网络结构的添加量。

1 实验方法

1.1 实验材料

PA6: 新会美达-DSM尼龙切片有限公司生产, 牌号: M25001; ABS: 吉林化工生产, 牌号: 0215A; 羟基多壁CNTs: 中科院成都有机化学有限公司生产, 型号: TNMH5; APP: [(NH4PO$_3$)n, n =1500, 纯度>90%], 浙江龙游戈德化工有限公司生产。其它试剂皆为分析纯。

1.2 复合材料制备

材料于80℃的干燥箱中干燥24 h后, 将一定量原料于单螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出温度为240℃, 螺杆转速为60 r/min。粒料于注塑机中注射成型。注射温度240℃, 注射压力40 MPa。不同共混物的成分如表1所示。

1.3 测试表征方法

燃烧性能测试: 分别按照ASTM D2863-77和

表1 共混物的组分

Table 1 Formulation of blends

Sample code	PA6 /%	ABS /%	APP /%	CNTs /%
PA6	100			
PA6/APP	80	0	20	0
PA6/APP/CNTs (0.125%)	80	0	20	0.125
PA6/APP/CNTs (0.25%)	80	0	20	0.25
PA6/APP/CNTs (0.5%)	80	0	20	0. 5
PA6/APP/CNTs (1%)	80	0	20	1
PA6/ABS/APP	56	24	20	0
PA6/ABS/APP/CNTs (0.125%)	56	24	20	0.125
PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%)	24	56	20	0.25
PA6/ABS/APP/CNTs (0.5%)	56	24	20	0.5
PA6/ABS/APP/CNTs (1%)	56	24	20	1

GB/T 2406-1993测定垂直燃烧性能和氧指数。

锥形量热仪: 利用FTT0030型锥形量热仪测试样品的燃烧性能, 入射热流强度为35 kW/m²。

FTIR: 将PA6/ABS/APP (56/24/20)共混物运用甲酸抽提48 h, 采用KBR压片后, 运用Bruker Vector 33分光仪测量; ABS用丙酮溶剂溶解后测量。

TEM: 样品在−100℃下切成70 nm的薄片后, 在300 kV的加速电压下, 运用FEI TECNAI-G20透射电子显微镜观察。

TG: 采用NETZSCH STA409PC型热重分析仪进行热失重分析。温度范围30℃~600℃, 氮气流量50 mL/min, 升温速率20℃/min。。

SEM: 将垂直燃烧之后的残留炭层表面喷金处理, 用JSM-5610LV型扫描电镜观察炭层形貌。

动态流变性能: 采用美国ARES型动态流变仪进行测量, 平板几何直径25 mm, 平板间距1 mm, 测试温度225℃, 扫描频率范围0.01−100 Hz。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

采用LOI和垂直燃烧实验测试共混物的阻燃性能, 结果如表2所示。可以看到PA6具有低的LOI值, 表明其阻燃性能较差, 加入阻燃剂后LOI值明显升高, 说明其阻燃性能显著提高。对于PA6/APP/CNTs体系, 当CNTs的含量低于0.5%, LOI随着CNTs含量的增加而降低, 表明较低含量的CNTs不利于PA6/APP阻燃性能的提高。但是当CNTs在PA6/APP/CNTs的添加量达到1%时, 体系的阻燃性能显著提高, 氧指数从27.0显著增加到34.5, 而且垂直燃烧级别达到V-0级。

对于PA6/ABS/APP共混物, 加入0.125%的CNTs会导致LOI下降。当CNTs的含量从0.125%增加到0.25%时, LOI由24.0急剧增加到31.5, 同时其垂直燃烧级别也达到V-0级。继续增加CNTs含量到0.5%时, 共混物的阻燃性能并没有明显变化。但是当CNTs的含量从0.5%增加到1%时, LOI由31.5降至24, 共混物的阻燃性能反而明显下降, 且样品未能通过垂直燃烧测试。

比较PA6/APP和PA6/ABS/APP的阻燃性能发现, 虽然加入ABS降低了PA6/APP的阻燃性能, 但是再加入0.25%−0.5%CNTs后, PA6/ABS/APP/CNTs阻燃性能优于PA6/APP/CNTs。该结果表明: 相比于PA6/APP/CNTs, 在PA6/ABS/CNTs中加入ABS后, 可使CNTs在更低的含量下实现和APP具有良好的协同阻燃效应。

PA6、PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs的燃烧性能测试结果如图1所示。热释放速率(HRR)尤其是热释放速率峰值(PHRR)是评价燃烧安全性能的重要参数[21]。从图1可以看到, PA6的HRR曲线具有较高的峰值, 表明其阻燃性能较差; 加入阻燃剂后PHRR值大幅度降低, 说明PA6的阻燃性能得到提高。在0.125%的CNTs添加量下, PA6/APP/CNTs的PHRR略高于PA6/APP, 但是当CNTs的添加量增加至1%时, PA6/APP/CNTs的PHRR则显著下降: 由PA6/APP的461 kW/m²降低至328 kW/m², 表明在1%的CNTs用量下, APP与CNTs具有良好的协同阻燃效应。

PA6/ABS/APP的PHRR值为756.8 kW/m², 远高于PA6/APP的461 kW/m², 表明在PA6/APP中加入

表2 PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs的LOI和垂直燃烧性能
Table 2 LOI and UL-94 rating of PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs

Sample code	LOI /%	Vertical flammability test
PA6	20.1	Not rating
PA6/APP	27.8	Not rating
PA6/APP/CNTs (0.125%)	27	Not rating
PA6/APP/CNTs (0.25%)	25.3	Not rating
PA6/APP/CNTs (0.5%)	22.1	Not rating
PA6/APP/CNTs (1%)	34.5	V-0
ABS/PA6/APP	23.2	Not rating
PA6/ABS/APP/CNTs (0.125%)	24	Not rating
PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%)	31.5	V-0
PA6/ABS/APP/CNTs (0.5%)	31.5	V-0
PA6/ABS/APP/CNTs (1%)	24	Not rating

ABS不利于阻燃性能的改善。向PA6/ABS/APP中添加0.125%的CNTs, 共混物的PHRR明显降低; 当CNTs的添加量为0.25%时, PHRR下降到最低值, 达到320.0 kW/m^2。当CNTs的添加量达到1%时, 体系的PHRR值较0.25%CNTs添加量的体系有小幅度的增加。上述结果表明: 在PA6/APP/CNTs中加入ABS会使CNTs在较低的浓度下和APP产生良好的协同作用。但是, 当CNTs的添加量过高时, CNTs与APP的协同效应反而减弱。

图2是不同共混物在锥形量热仪中的质量损失曲线。对于PA6/APP/CNTs体系, CNTs添加量的增加导致体系残炭量提高。对于PA6/ABS/APP/CNTs体系, 体系残炭量随CNTs添加量的增加先上升后下降, 当CNTs的添加量为0.25%时, 共混物有最高的残炭量。在同样的CNTs添加量下, PA6/ABS/APP/CNTs比PA6/APP/CNTs有更高的残炭量, 表明在PA6/APP/CNTs中加入ABS能增加残炭量。残留炭层在聚合物的分解过程中充当隔热层, 阻止热量从火焰向聚合物传播和聚合物内部易燃物质向火焰传递, 从而提高聚合物的阻燃性能[22]。因此, PA6/ABS/APP/CNTs(0.25%)和PA6/APP/CNTs(1%)具有优异的阻燃性能要归因于它们高的残炭量。然而, 对于PA6/ABS/APP/CNTs(1%), 虽然残炭量也很高, 但其阻燃性能较差, 表明高的残炭量并不一定总是对阻燃性能有益, 还有其它因素影响其阻燃性能。

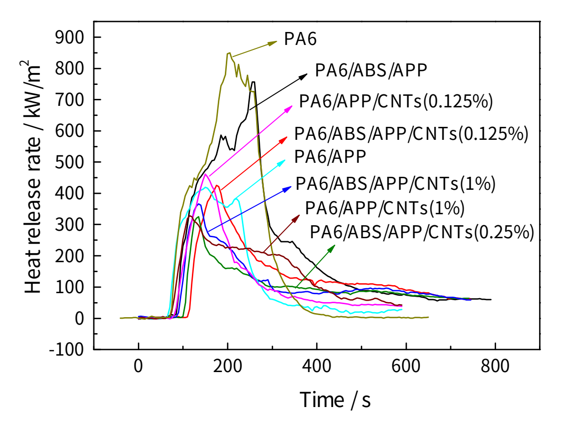


图1 PA6和不同CNTs含量下, PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs的热释放速率曲线

Fig.1 Heat release rate curves of PA6, PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs at different CNTs contents

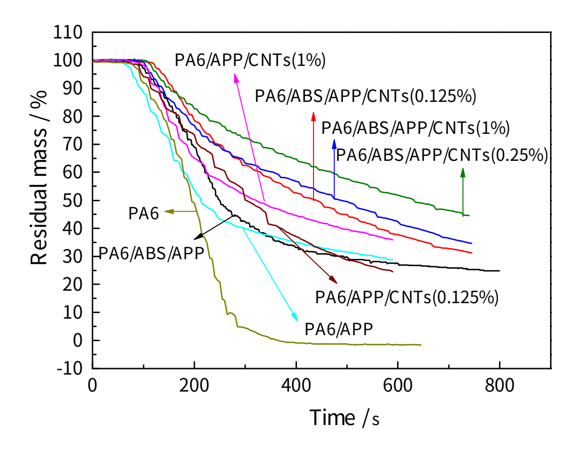


图2 PA6以及不同CNTs含量的PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs的质量残留曲线

Fig.2 Residual mass curves of PA6, PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs at different CNTs contents

2.2 APP和CNTs在PA6/ABS共混物中的分布

本文采用红外光谱研究APP在PA6/ABS中分布, 结果如图3所示。1452到1603 cm^{-1}是苯乙烯的特征吸收峰, 701和764 cm^{-1}是苯环的弯曲振动峰, 2852和2922 cm^{-1}是–CH_2–的伸缩震动峰, 3027和3061 cm^{-1}是苯环的伸缩振动峰, 967 cm^{-1}是=C–H的弯曲振动峰, 2237 cm^{-1}是氰基的拉伸振动峰。在残留物的红外光谱图中没有发现APP和PA6的特征峰。由于在PA6/ABS/APP (56/24/20)中PA6的含量远高于ABS, 因此PA6相为连续相。连续的PA6相可溶于甲酸, 所以残留物中未检测到PA6。残留物中未检测到APP说明分布于PA6相中的APP也被甲酸溶出。上述实验结果表明, 在PA6/ABS/APP共混物中, APP选择性分布于PA6相中。

采用TEM研究CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs体系中的分布, 结果如图4所示。可以观察到CNTs分布于PA6相中, 而在ABS相中观察不到CNTs, 表明CNTs与PA6的亲和力强于与ABS的。在同样APP和CNTs添加量下, 与PA6/APP/CNTs共混物相比, APP和CNTs选择分布在PA6/ABS中的PA6相中, 导致APP和CNTs在PA6相中的浓度提高, 致使CNTs在PA6相中形成网络结构所需的添加量下降, 也就是PA6/ABS/APP/CNTs的逾渗阈值低于PA6/

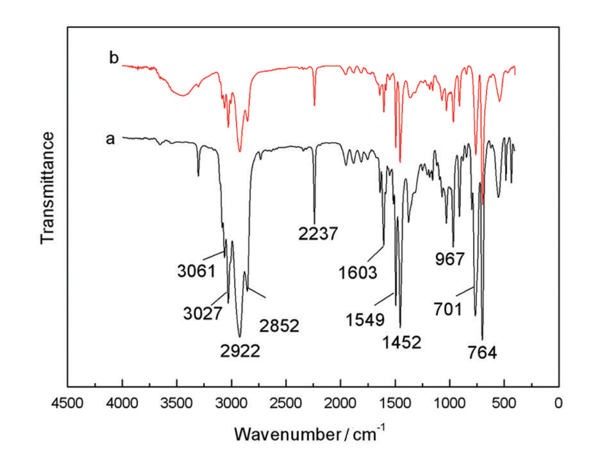
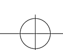


图3 ABS(a)和经甲酸萃取后的PA6/ABS/APP (b)的红外谱

Fig.3 FT-IR spectra of ABS (a) and the remainder of PA6/ABS/APP extracted by formic acid (b)



APP/CNTs的。

2.3 TG分析

热失重分析在氮气气氛下进行, 结果如图5所示。PA6/APP和PA6/ABS/APP的热分解分别发生在280−400℃及280−440℃。Levchik等[23, 24]报道过APP和PA6之间的反应在300℃时发生, APP催化PA6的分解并与之相互作用产生5-氨基戊烯磷酸盐, 5-氨基戊烯磷酸盐进一步受热分解释放出多聚磷酸并生成膨胀炭层。无论是PA6/APP/CNTs或者PA6/ABS/APP/CNTs, 体系的热失重曲线随着CNTs含量的变化没有明显变化。该结果表明CNTs对于聚合物的降解速率影响不大, 这也与之前的文献报道相一致[4, 25]。CNTs对聚合物热稳定性的影响反映在残炭量上, 可以看到在1%CNTs添加量下, 体系的残炭量最高, 表明CNTs能促进聚合物成炭。

2.4 动态流变性能

本文通过测试体系的动态流变行为证明CNTs在体系中是否形成网络结构。图6−7给出了PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs体系在225℃下储能模量(G')与频率(ω)的依赖关系曲线。由图可知, 在低ω区域内, G'随CNTs含量的增加而增大。原因是CNTs限制了聚合物分子链的运动, 使得体系具有更大的弹性模量。当PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs中的CNTs含量分别为1%和0.25%时, G'在低ω区域内出现模量平台, 即体系出现了类液-类固转变[7], 表明CNTs在上述体系的PA6相中形成了网络结构。CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中形成网络结构所需的添加量远低于PA6/APP/CNTs中的, 可归结于CNTs在PA6/ABS共混物中的选择性分布: 在同样的CNTs添加量下, CNTs在PA6/ABS中选择性分布在PA6相会导致CNTs在PA6相中的浓度更高。和PA6/ABS/APP/CNTs(0.25%)相比, PA6/ABS/APP/CNTs(1%)在更高的频率下才出现类液-类固转变, 说明CNTs在PA6相中形成了更加致密的网络结构。

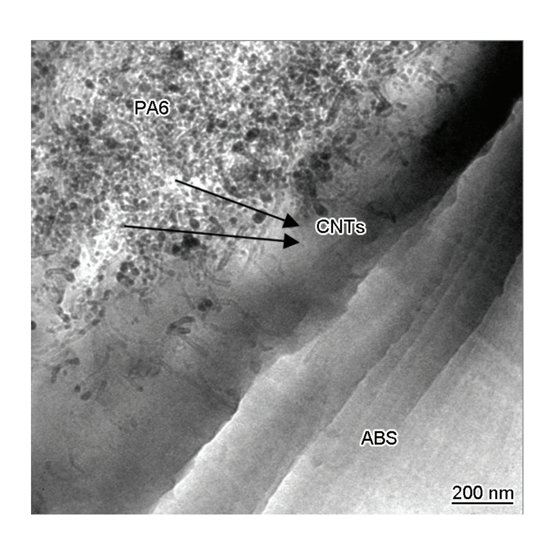


图4 PA6/ABS/APP/CNTs (1%)的TEM像

Fig.4 TEM iamge of PA6/ABS/APP/CNTs (1%)

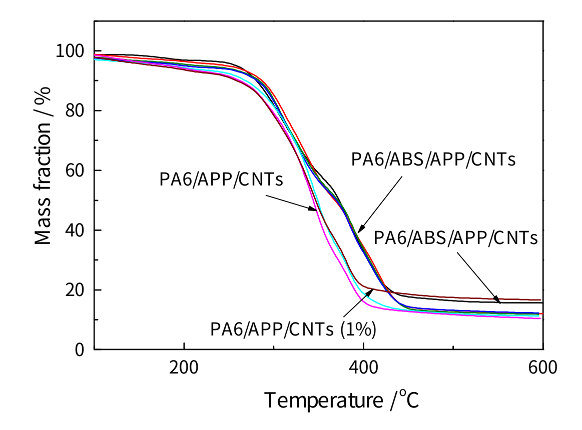


图5 不同CNTs含量的PA6/APP/CNT和PA6/ABS/APP/CNTs的TGA曲线

Fig.5 TGA curves of PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs at different CNTs contents

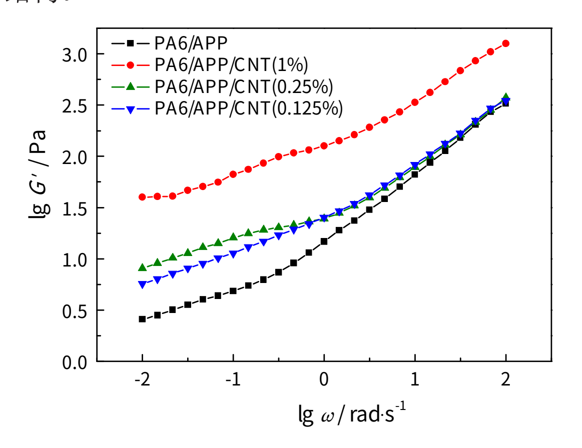


图6 不同CNTs含量的PA6/APP/CNTs在225℃下储能模量G和频率ω的关系曲线

Fig.6 Storage modulus (G') of PA6/APP/CNTs at different CNTs contents *vs.* frequency (ω) at 225℃

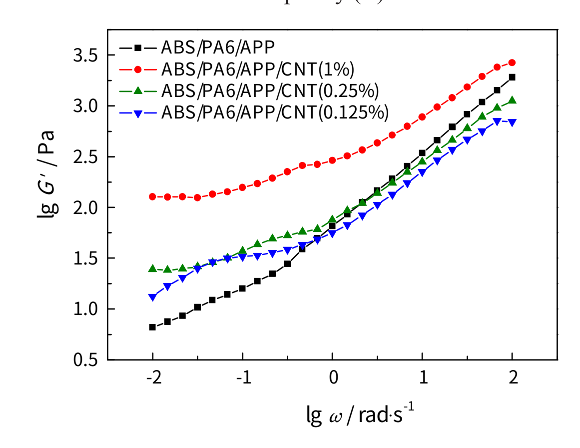
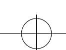


图7 不同CNTs含量的PA6/ABS/APP/CNTs在225℃下储能模量G和频率ω的关系曲线

Fig.7 Storage modulus (G') of PA6/ABS/APP/CNTs at different CNTs contents *vs.* frequency (ω) at 225℃



已经有报道[7]指出, CNTs形成的网络结构作为一个有效的物理屏障, 可以阻挡易燃性分子和氧气的渗透, 从而改善聚合物的阻燃性能。故PA6/APP/CNTs (1%)以及PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%)体系优良的阻燃性能可归结于CNTs在聚合物中形成的网络结构。然而, CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs(1%)同样形成了网络结构, 但是其阻燃性能不仅没有提高, 反而变差。该现象说明CNTs形成的网络结构不是影响体系阻燃性能的唯一原因。为了解释该现象, 本文对体系燃烧后的残留炭层进行了分析。

2.5 残留炭层分析

垂直燃烧测试后炭层的微观形态观察如图8所示。PA6/APP的残留炭层非常薄, 而且在准备SEM样品过程中容易碎裂, 因此PA6/APP看到的是一个破损的炭层。加入0.125%或0.25%的CNTs后, 形成了疏松多空的炭层。在PA6/APP中添加1%的CNTs时, 形成了连续致密的炭层。对于PA6/ABS/APP/CNTs体系, 可以看到PA6/ABS/APP和PA6/ABS/APP/CNTs(0.125%)也形成了疏松多空的膨胀炭层。在PA6/ABS/APP中添加0.25%或1%的CNTs时, 形成了致密且连续的炭层。

比较相同CNTs含量下PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs残留炭层形貌发现, PA6/ABS/APP/CNT共混物的残留炭层更加致密。这是由于APP在PA6/ABS共混物中选择性分布于PA6相, 在相同的APP添加量下, 与PA6体系相比, APP在PA6/ABS共混物的PA6相中的浓度更高, 这有利于炭层的形成, 从而使其膨胀炭层更加致密。

流变测试已经表明, CNTs在PA6/APP/CNTs中的含量为1%或在PA6/ABS/APP/CNTs中的含量超过0.25%时会在聚合物中形成网络结构。结合残留炭层的SEM分析结果, CNTs形成的网络结构可促进连续致密炭层的形成。疏松多孔的膨胀炭层在燃烧过程中无法有效抑制热降解产生的挥发性可燃物质向火焰中扩散而且难以阻止外部热量向基材渗透, 导致其阻燃性能变差。连续致密的炭层能有效隔绝热量, 抑制可燃物向火焰传播, 从而有利于阻燃性能的改善。故PA6/ABS/APP/CNTs(0.25%)及PA6/APP/CNTs(1%)表现出良好的阻燃性能。然而, CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中含量为1%时, 虽然也形成了连续致密的炭层, 但其阻燃性能较差。显然, 炭层的微观形态不能够解释这个现象。因此, 本文研究了残留炭层的宏观形态。

图9是经锥形量热仪测试后样品的侧面及正面照片, 可以看到所有样品的残留炭层都发生了膨胀, 但膨胀程度不一样: PA6/ABS/APP/CNTs(1%)残留炭层的膨胀程度低于PA6/APP/CNTs(1%)和PA6/ABS/APP/CNTs(0.25%)。相比于膨胀度较低的炭层, 炭层膨胀程度高使其具有较低的导热系数和较高的温度梯度, 从而有利于阻燃性能的提高。因此, PA6/ABS/APP/CNTs (1%) 阻燃性能较差可归结于其炭层的膨胀程度较低。

炭层的膨胀程度取决于燃烧过程中熔体的粘度[8]。熔体粘度过小, 由裂解气体和NH_3形成的气泡扩散到表面破裂, 导致难以生成连续的膨胀炭层; 熔体粘度过大, 会抑制气泡的膨胀, 导致其膨胀程度较小。已经有报道指出网络结构能显著提高聚合物的熔体粘度[6-8]。因此, 本文研究了PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs不同频率ω下复数粘度η^*的变化, 结果如图10所示。加入CNTs增加了低频率下熔体的粘度。当CNTs在聚合物中形成网络结构时, 体系粘度显著增加。由于CNTs在PA6/ABS中选择性分布于PA6相中, 导致在同样的CNTs添加量下, PA6/ABS/APP/CNTs中PA6相的CNTs粘度更高, 从而使其粘度比PA6/APP/CNTs的大。当CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中的添加量为1%时, 由于CNTs在PA6相形成了致密的网络结构, 导致其熔体粘度比添加0.25%CNTs的体系高5倍。显然, 高的熔体粘度是导致其炭层膨胀程度小的直接原因。

对于PA6/APP/CNTs(1%)阻燃性能的明显提高是因为CNTs形成了网络结构。网络结构一方面可以限制聚合物分子链的热运动和促进聚合物的碳化, 从而在基体表面形成连续致密的炭层; 另一方面, 网络结构可以适当提高熔体粘度, 进而在燃烧过程中限制气泡输送到表面, 且不影响气泡的膨胀, 从而在基体表面形成连续的膨胀炭层, 使其具有优异的阻燃性能。

在PA6/APP/CNTs中加入ABS后, 由于CNTs选择性分布于PA6/ABS中的PA6相中, 导致CNTs可在0.25%的添加量下即可形成网络结构。该网络结构可促使连续致密炭层的形成, 同时还可适当提高熔体粘度, 不影响炭层的膨胀, 从而形成致密且膨胀程度较高的表面炭层, 使得PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%)阻燃性能显著提高。然而, 当CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中的含量达到1%时, 由于CNTs的选择性分布, 导致其在PA6相中浓度过高, 形成致密的网络结构。该网络结构虽然可在燃烧过程中形成连续致密的炭层。但由于网络结构过于致密, 大幅提高了熔体粘度, 进而抑制了炭层的膨胀, 使其在基体表面形成了连续但膨胀程度低的炭层, 导致其阻

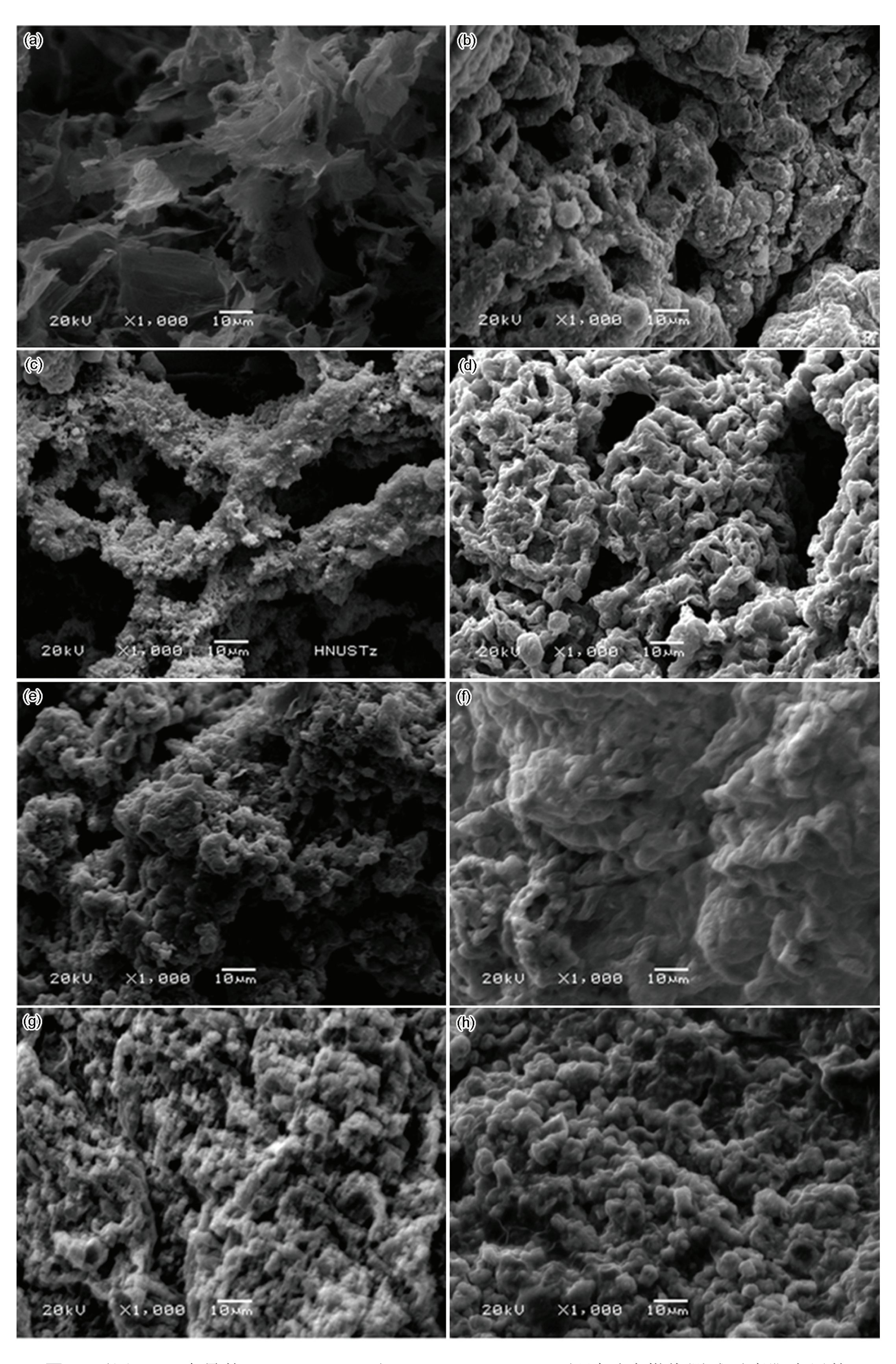


图8　不同CNTs含量的PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs经过垂直燃烧测试后膨胀炭层的SEM像

Fig.8 SEM images of intumescent char residue for PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs at different CNTs contents after vertical flammability tests, (a) PA6/APP; (b) PA6/ABS/APP; (c) PA6/APP/CNTs (0.125%); (d) PA6/ABS/APP/CNTs (0.125%); (e) PA6/APP/CNTs (0.25%); (f) PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%); (g) PA6/APP/CNTs (1%); (h) PA6/ABS/APP/CNTs (1%)

燃性能较差。

2.6 力学性能

试样的力学性能测试结果如表3所示。可以发现, 对于CNTs填充的PA6/APP体系, CNTs会导致拉伸强度和冲击强度降低。CNTs在聚合物中均匀的分散以及和聚合物基体之间强的界面相互作用是其改善聚合物力学性能的关键[14]。本实验中, 由于CNTs之间的相互缠绕, 导致采用传统的加工手段无



图9 PA6/APP/CNTs和PA6/ABS/APP/CNTs在锥形量热仪之后的残留炭层的照片

Fig.9 Photographs of the residue of PA6/APP/CNTs and PA6/ABS/APP/CNTs after cone calorimeter test, (a) PA6/APP/CNTs (1%), (b) PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%), (c) PA6/ABS/APP/CNTs (1%)

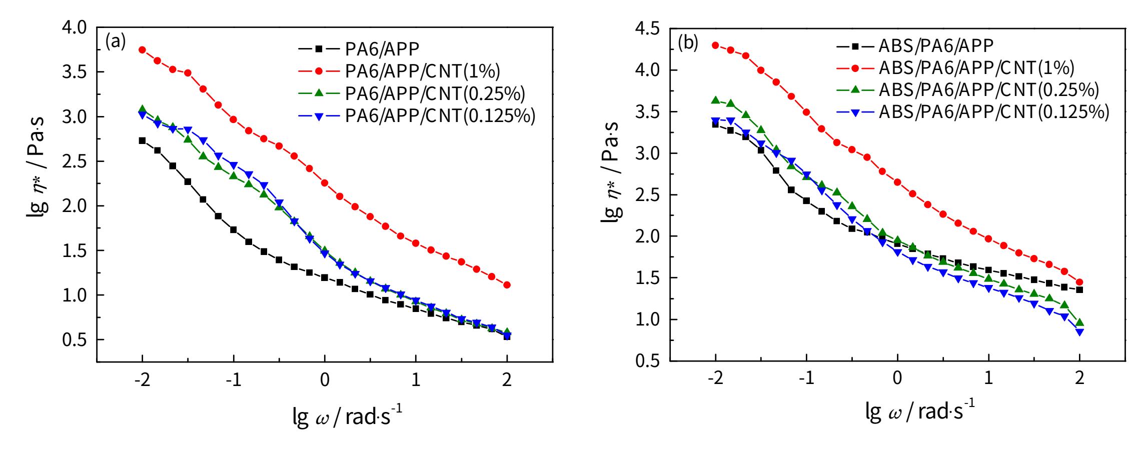


图10 不同CNTs含量下PA6/APP/CNTs (a) 及PA6/ABS/APP/CNTs (b) 在225℃下复数粘度(η*)和频率(ω)的关系曲线

Fig.10 Complex viscosity (η*) of PA6/APP/CNTs (a) and PA6/ABS/APP/CNTs (b) at different CNTs contents *vs.* frequency (ω) at 225℃



表3 共混物的力学性能

Table 3 Mechanical properties of blends

Sample code	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%	Impact strength / (kJ/m^2)
PA6	62.9±4.32	71.3±0.79	14.0±0.48
PA6/APP	43.0±5.46	6.0±1.09	6.2±0.70
PA6/APP/CNTs (0.125%)	24.4±3.88	2.3±0.16	3.5±0.49
PA6/APP/CNTs (0.25%)	39.1±2.20	3.5±0.10	6.2±0.64
PA6/APP/CNTs (0.5%)	28.5±2.15	3.0±0.97	5.2±0.54
PA6/APP/CNTs (1%)	30.3±1.53	2.7±0.21	3.7±0.21
PA6/PS/APP	21.3±1.03	2.1±0.10	3.8±0.76
PA6/ABS/APP/CNTs (0.125%)	27.3±2.11	2.5±0.25	3.4±0.54
PA6/ABS/APP/CNTs (0.25%)	16.7±0.08	11.7±1.73	8.7±1.11
PA6/ABS/APP/CNTs (0.5%)	14.6±0.12	4.8±0.34	3.6±0.68

法实现CNTs在聚合物中均匀分布。同时, 没有功能化的CNTs和PA6之间的界面相互作用也很差。因此, CNTs无法有效提高PA6/APP的力学性能。在PA6/APP及PA6/APP/CNTs中加入ABS后, 由于PA6和ABS之间的相容性较差, 导致承受载荷时易在界面处形成应力集中点, 使其力学性能出现不同程度下降。

3 结　论

在1%的添加量下, CNTs会在PA6/APP中形成网络结构; 网络结构不仅能促使聚合物在燃烧过程中成炭, 形成连续致密的炭层, 同时还可提高熔体粘度, 有助于炭层膨胀, 使其具有优异的阻燃性能。在PA6/APP/CNTs中添加易燃的ABS, CNTs会选择分布在PA6/ABS的PA6相中, 使得形成网络结构所需的CNTs含量从1%降到0.25%。在0.25%的CNTs添加量下, CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中形成的网络结构同样促使连续致密的膨胀炭层的形成, 使其具有优异的阻燃性能。当CNTs在PA6/ABS/APP/CNTs中的含量增加到1%时, CNTs在PA6相中形成了过于致密的网络结构, 虽然可形成连续致密的炭层, 但致密的网络结构导致熔体粘度过高, 抑制了炭层的膨胀, 导致其阻燃性能下降。在PA6/APP中加入CNTs或ABS后均使其力学性能下降。

参 考 文 献

1 T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/carbon nanotube composites, Macromol Rapid Commun., **23**(13), 761(2002)

2 S. Peeterbroeck, F. Laoutid, B. Swoboda, J. M. Lopez-Cuesta, N. Moreau, J. B. Nagy, M. Alexandre, P. Dubois, How carbon nanotube crushing can improve flame retardant behaviour in polymer nanocomposites?, Macromol Rapid Commun., **28**(3), 260(2007)

3 H. Y. Ma, P. A. Song, Z. P. Fang, Flame retarded polymer nanocomposites: Development, trend and future perspective, Sci. China Chem., **54**(2), 302(2011)

4 B. Schartel, P. Potschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites, Eur. Polym. J., **41**(5), 1061(2005)

5 T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, Polymer, **45**(12), 4227(2004)

6 G. Beyer, Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, Fire and Materials, **26**(6), 291(2002)

7 T. Kashiwagi, F. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris, J. R. Shields, Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites, Nat. Mater., **4**, 928(2005)

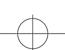
8 T. Kashiwagi, F. Du, K. I. Winey, K. M. Groth, J. R. Shields, S. P. Bellayer, K. Hansoo, J. F. Douglas, Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration, Polymer, **46**, 471 (2005)

9 S. Bourbigot, S. Duquesne, Fire retardant polymers: recent developments and opportunities, J. Mater. Chem., **17**, 2283(2007)

10 G. B. Huang, S. Q. Wang, P. A. Song, C. L. Wu, Chen SQ and Wang X, Combination effect of carbon nanotubes with graphene on intumescent flame-retardant polypropylene nanocomposites, Comp: Part A: Appl. Sci. Manuf., **59**, 18(2014)

11 R. Delobel, B. M. Le, N. Ouassou, F. Alistiqsa, Thermal behaviours of ammonium polyphosphate-Pentaerythritol and ammonium pyrophosphate-pentaerythritol intumescent additives in polypropylene formulations, J. Fire Sci., **8**(2), 85(1990)

12 X. Almeras, N. Renaut, C. Jama, B. M. Le, A. Tóth, S. Bourbigot, G. Marosi, F. Poutch, Structure and morphology of an intumescent



polypropylene blend, J. Appl. Polym. Sci., **93**(1), 402(2004)

13 H. Y. Ma, L. F. Tong, Z. B. Xu, Z. P. Fang, Functionalizing carbon nanotubes by grafting on intumescent flame retardant: nanocomposite synthesis, Morphology, Rheology, and Flammability, Adv. Funct. Mater., **18**(3), 414(2008)

14 P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, Composites: Part A, **41**, 1345(2010)

15 M. Wu, L. Shaw, Electrical and mechanical behaviors of carbon nanotube-filled polymer blends, J. Appl. Polym. Sci., **99**(2), 477 (2006)

16 S. Bose, A. R. Bhattacharyya, P. V. Kodgire, A. R. Kulkarni, A. S. Misra, Interactions induced dispersion and confinement of multi-walled carbon nanotubes in co-continuous polymer blends, J. Nanosci. Nanotechnol., **8**(4), 1867(2008)

17 P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, R. Xalter, R. Pfaendner, Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates, Polym. Degrad. Stab., **97**, 1215(2012)

18 S. Bourbigot, B. M. Le, F. Dabrowski, J. W. Gilman, T. Kashiwagi, PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations, Fire Mater., **24**(4), 201(2000)

19 X. Almeras, M. L. Bras, P. Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi, S. Keszei, F. Poutch, Effect of fillers on the fire retardancy of intumescent polypropylene compounds, Polym. Degrad. Stab., **82**, 325 (2003)

20 A. Riva, G. Camino, L. Fomperie, P. Amigoue, Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions, Polym. Degrad. Stab., **82**, 341(2003)

21 J. W. Gilman, Flammability and Thermal Stability Studies of Polymer Layered-Silicate (Clay) Nanocomposites, Appl Clay Sci., **15**, 31(1999)

22 H. O. Yu, J. Liu, X. Wen, Z. W. Jiang, Y. J. Wang, L. Wang, J. Zheng, S. Y. Fu, T. Tang, Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin, Polymer, **52**, 4891(2011)

23 S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino, Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides: Part II—polyamide 6, Polym. Degrad. Stab., **36**(3), 229(1992)

24 S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, G. Caminob, Mechanistic study of combustion performance and thermal decomposition behaviour of nylon 6 with added halogen-free fire retardants, Polym. Degrad. Stab., **54**, 217(1996)

25 T. Kashiwagi, J. Fagan, J. F. Douglas, K. Yamamoto, A. N. Heckert, S. D. Leigh, J. Obrzut, D. Fangming, S. L. Gibson, M. Minfang, K. I. Winey, R. Haggenmueller, Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites, Polymer, **48**, 4855(2007)

26 S. Bourbigot, B. M. Le, R. Delobel, Fire degradation of an intumescent flame retardant polypropylene using the cone calorimeter, J. Fire Sci., **13**, 3(1995)

27 X. Y. Wang, Y. Li, W. W. Liao, J. Gu, D. Li, A new intumescent flame-retardant: preparation, surface modification, and its application in polypropylene, Polym. Adv. Technol., **19**, 1055(2008)

